

## METHOD FOR RESTORING SOIL

**Patent number:** JP7075772  
**Publication date:** 1995-03-20  
**Inventor:** YAMAMOTO ICHIRO; others: 04  
**Applicant:** KANKYO ENG KK  
**Classification:**  
- international: B09C1/02; A62D3/00; B09C1/08; E02D3/12  
- european:  
**Application number:** JP19930170907 19930618  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

### Abstract of JP7075772

**PURPOSE:**To inexpensively and surely purify and restore contaminated soil by injecting hydrogen peroxide into the soil contaminated with sparingly- decomposable org. matter.

**CONSTITUTION:**Hydrogen peroxide is injected into the soil contaminated with sparingly- decomposable org. matter such as chlorinated org. matter, phenols, etc. When hydrogen peroxide acts on the soil in the presence of catalyst such as iron ion, OH free radical is generated and reveals a strong oxidizing power. The org. matter in soil is oxidized and decomposed by the reaction and made completely harmless but only partially oxidized and decomposed to the extent that the org. matter is decomposed by the soil microorganism. The harmful org. matter is subsequently decomposed by the soil microorganism finally into water, carbon dioxide, etc., and the soil is completely purified and restored.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-75772

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

|                           |       |         |    |        |
|---------------------------|-------|---------|----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | FI | 技術表示箇所 |
| B 0 9 C 1/02              |       |         |    |        |
| A 6 2 D 3/00              | Z A B | 9234-2E |    |        |
| B 0 9 C 1/08              |       |         |    |        |
| E 0 2 D 3/12              |       |         |    |        |

B 0 9 B 3/ 00      3 0 4 K  
 審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-170907  
 (22) 出願日 平成5年(1993)6月18日

(71) 出願人 000156581  
 環境エンジニアリング株式会社  
 東京都千代田区東神田2丁目5番12号  
 (72) 発明者 山本 一郎  
 東京都千代田区鍛冶町1-5-7 環境エ  
 ンジニアリング株式会社内  
 (72) 発明者 松山 秀明  
 東京都千代田区鍛冶町1-5-7 環境エ  
 ンジニアリング株式会社内  
 (72) 発明者 小山 修  
 東京都千代田区鍛冶町1-5-7 環境エ  
 ンジニアリング株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 土壌の修復方法

(57) 【要約】

【目的】 広範囲に及ぶ難分解性有機物で汚染された土壌を低コストで、且つ確実に浄化修復する方法を提供すること。

【構成】 難分解性有機物で汚染された土壌に、過酸化水素を注入することを特徴とする土壌の修復方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 難分解性有機物で汚染された土壤に、過酸化水素を注入することを特徴とする土壤の修復方法。

【請求項2】 土壤に過酸化水素を注入する前後に、過酸化水素の触媒を注入する請求項1に記載の土壤の修復方法。

【請求項3】 過酸化水素の触媒が、金属鉄、鉄酸化物、水酸化鉄或は鉄塩等の鉄化合物又は鉄イオンである請求項2に記載の土壤の修復方法。

【請求項4】 過酸化水素が、濃度0.5～5重量%の過酸化水素水である請求項1～3に記載の土壤の修復方法。

【請求項5】 過酸化水素の注入後に、少なくとも一部が酸化された有機物を分解する微生物を注入する請求項1～4に記載の土壤の修復方法。

【請求項6】 微生物の注入と同時に又は前後に、微生物の活動又は増殖に必要な栄養分を注入する請求項5に記載の土壤の修復方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難分解性有機物で汚染された土壤の修復方法に関し、更に詳しくは毒性の強い各種合成有機物で汚染された土壤を経済的に修復する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】過去長い期間にわたって、ポリクロロビフェニール(PCB)等の塩素化有機物、フェノール類、BTX類、その誘導体等の芳香族物質、農薬・防腐剤等、DDT、BHC等の農薬・防腐剤等、石油、その留分等の石油製品等の有害な有機物が使用されてきた。これらの有毒物質は、本来環境から隔離されて使用及び処分さるべきであるが、実際には製造場所及び使用場所等によって環境中にかなりの量が漏洩又は放出され、大気中及び土壤中に混入拡散している。

【0003】又、上記の如き毒性の強い物質は、使用後にその廃棄処分に困り、山中等に大量に投棄され、その後土壤中に浸透し、その拡散によって環境汚染が拡大している。これらの有害有機物質は多くの場合土壤中の微生物によっては分解困難な物質であり、長期間土壤中に留まり、河川や海洋までそれらの有害物質の拡散が生じ、環境破壊の一大要因となっている。以上の如き難分解性有機物で汚染された土壤の浄化方法としては、従来次の様な方法が提案されている。

【0004】①汚染された土壤を掘上げ、掘上げた土壤を焼却する方法、

②土壤表面をゴムシート、セメント、コンクリート等で被覆し、汚染物質が雨水によって拡散しない様にして封じ込める方法、

③掘上げた土壤を加温したり、水蒸気を吹き込んだり、或は減圧等によって揮発性の汚染物質を土壤中から分離

する方法、

④土層中にパイプを差し込み、このパイプに真空排気ポンプをつないで汚染物質を蒸気として回収する方法、

⑤汚染された部分の地下水を汲み上げ、これを浄化した後再び地下へ圧入し、これを繰り返して浄化する方法、

⑥汚染部分に電極を差し込み、これに電流を流し、ジュール熱によって土壤を熔融し、汚染物を分解或は固定する方法等。

## 【0005】

【発明が解決しようとしている問題点】以上の方法は、汚染範囲が狭い場合には、それなりに有効な方法であるが、汚染範囲が広くなると費用がかかりすぎ、実用的価値を失い、現在まで有効な浄化方法が提案されていない。従って本発明の目的は、広範囲に及ぶ難分解性有機物で汚染された土壤を低コストで、且つ確実に浄化修復することが出来る方法を提供することである。

## 【0006】

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、難分解性有機物で汚染された土壤に、過酸化水素を注入することを特徴とする土壤の修復方法である。

## 【0007】

【作用】触媒、例えば、鉄イオンの存在下で過酸化水素を作用させると、OHラジカルを発生し、強い酸化力を発現する。本発明ではこの反応を土壤中で行い、土壤中に存在する難分解性有害有機物を酸化分解しようとするものである。本発明の方法では、これら難分解性有機物を上記反応によって完全に酸化分解して無害化する必要はなく、これらの難分解性有害有機物を、土壤微生物が分解可能な範囲にまで一部分酸化分解すればよい。そうすることによって、その後は土壤中の微生物によって上記有害有機物質が、最終的には水、炭酸ガス、硝酸等にまで分解され、土壤の完全な浄化修復が達成される。

【0008】例えば、有機塩素化合物あれば、これを過酸化水素によって部分的な脱塩素反応を行うことで、難分解なものから土壤微生物的に易分解性のものに変換することが出来る。例えば、クロロエタンで考えると、4個の水素が全て塩素に置換されているテトラクロロエタンでは微生物分解性を全く示さないが、3個所置換されているトリクロロエタンでは分解微生物が存在し、2個所、更に1個所置換と塩素置換数が減少するほど微生物による分解性は向上する。同様に、多環芳香族においてもハロゲン置換数の少ないほど、微生物分解性は良好になり、又、酸化反応によって開環反応或はOH基やCOOH基等が付加する事が期待され、これによって親水性を増すことによって微生物による分解性は向上する。

【0009】以上の様に、本発明の方法においても難分解性有機物を、鉄等の触媒下での過酸化水素による酸化のみで分解処理しようとする、酸化分解に最低限必要

な化学量論的な過酸化水素或は鉄触媒が必要となり、必ずしも経済的とはいえない場合がある。しかしながら、部分的な脱塩素、低分子量化、ベンゼン環の開環、OH基やCOOH基の付加等の部分反応が進行することで、微生物による分解性が飛躍的に向上し、化学酸化処理と微生物処理の相乗効果により本発明の目的が達成される。

【0010】本発明の方法によれば次の如き利点が得られる。

①汚染土壌を搬出することなく、原位置にて浄化可能である。

②その結果、大量の汚染土壌を搬出処分する必要がなく、施工費用が安価になるだけでなく、汚染物の移動・運搬にかかわるトラブルを回避することが出来る。

③微生物分解までを包含すると、難分解性有機物を二酸化炭素と水まで分解出来る為、2次公害の発生がなく安全性が極めて大である。

④化学酸化分解と微生物分解の相乗効果によって、酸化剤の必要量が難分解性有機物の分解に必要な化学量論量よりはるかに少なくしてよいため経済性が高い。

【0011】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明によって処理される土壌は、土壌中に微生物によって短期間では分解されない合成有機物を含有する土壌であって、例えば、工場の敷地内、工場の敷地跡、産業廃棄物処理場、その跡、産業廃棄物が廃棄された場所及びそれらの周辺等である。

【0012】上記の場所には、場所によって種々異なるが、例えば、

①有機塩素化合物：パークロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン類、クロロナフタレン類、ヘキサクロロシクロキサン、ポリクロロビフェニール(PCB)等、

②芳香族化合物：フェノール、トルオール、カテコール、ビフェニル、キノリン、ジベンゾフラン、ピレン、フェナントレン、アントラセン、フルオレン、アセナフテン、カルバゾール等、

③農薬・防腐剤等：ジクロロジフェニルトリクロロエタン(DDT)、ベンゼンヘキサクロライド(BHC)、クレゾール、チウラム、シマジン、イソキサチオン、ダイアジノン、フェントロチオン、クロルピリホス、トリクロロホン、ブタホミス、プロピザミド等

④石油及び留分：原油、重油、軽油、灯油、潤滑油等の有害且つ微生物難分解性有機物質で汚染されている場合が多く、これらの場所において本発明方法は有利に適用される。

【0013】上記場所の土壌中に、先ず第一に、過酸化水素の分解触媒を注入する。過酸化水素の触媒は、金属化合物が良いが、特にコストの面からは、金属鉄又は鉄化合物が挙げられ、これらの触媒の形態としては、粒状

又は粉末の金属鉄、酸化第1鉄、酸化第2鉄、マグネサイト等の鉄酸化物、水酸化第1鉄、水酸化第2鉄、オキシ水酸化鉄、硫酸鉄(Ⅰ)及び(Ⅱ)、塩化鉄(Ⅰ)及び(Ⅱ)等の鉄塩が挙げられ、又、製鉄所の圧延工程排水の処理過程で発生する圧延スケールやメッキ・冷間圧延工程の酸洗排水処理過程で発生する水酸化鉄スラッジ等も使用することが出来る。

【0014】又、一般の土壌中には鉄が既に含まれていることがあり、土壌中の鉄濃度が鉄原子換算で0.001重量%以上ある場合には特に触媒の注入は必要ない。

上記触媒を土壌中に注入する方法としては、例えば、

①粒状又は粉末上にしてすき込む方法、

②水溶液を散布する方法、

③水溶液又はスラリー状にして、土壌中に差し込んだパイプを通して圧入する方法、

④土壌を掘上げ、混練機等を用いて土壌中に鉄を混ぜ込む方法等が挙げられるが、その他何れの方法でもよく、出来る限り触媒と土壌とが均等に混ざることが好ましいが、多少不均一であっても雨水等によって拡散されるもので、触媒としての目的は十分に達成される。

【0015】触媒を注入後に過酸化水素を注入するが、その方法としては、例えば、

①水溶液を散布する方法、

②水溶液を、土壌中に差し込んだパイプ等を通して圧入する方法等が挙げられる

又、一度に所定量を注入する方法と、所定量を何回かに分けて注入する方法があり、汚染濃度が高い場合には分注方法が一般により結果が得られる。又、過酸化水素は、土壌中に注入する際には、過酸化水素の無用の分解を防ぐ為に、例えば、その濃度を0.5~5重量%、最善には1重量%又はその前後の濃度で使用することが好ましい。

【0016】本発明では、過酸化水素を注入した後、適当な間隔、例えば、約3時間~10日間後に、土壌中に、一部分解した難分解性有機物を分解する微生物を注入することが出来る。尚、土壌中に十分な微生物が存在している場合には上記微生物の注入は不要である。尚、前記した汚染物質は、微生物による分解が不可能か又は難分解なものが殆どである。しかし、長期間汚染物質によって汚染されていた土壌中には、その汚染物質に対して分解能を有する様になった微生物が見いだされる場合がある。この様な微生物を取り出して別途培養及び増殖させて、上記の微生物の注入に使用することがより効果的である。

【0017】又、汚染物質の分解能を有する微生物の増殖能力が大きくなり、実用的な意味において汚染物質の分解能を有効に利用することが出来ない場合は、遺伝子工学的的方法或は進化分子工学的的方法によって微生物を改良することが有効である。又、改良を加えた微生物或は野生の微生物に限らず、予め培養して出来るだけ大量の

微生物を、汚染した土壌に導入することが有効である。又、微生物を併用する本発明の方法を実施した汚染土壌には、汚染物質を分解する微生物が生息しているので、この浄化の完了した土壌を微生物源として新たな汚染土壌に混合する方法も有効である。

【0018】又、本発明においては、土壌中の微生物の数が少ない土壌の場合には、これらの微生物の増殖に有用な微生物の栄養分を注入して上記微生物を活性化させることが出来る。又、微生物を注入する場合においても、土壌中に微生物の栄養分が少ない場合には、該微生物の栄養分を注入することが好ましい。

【0019】難分解性物質を分解する微生物の栄養分としては、土壌中に不足しがちな窒素と燐を主として使用することが好ましい。特に、難分解性物質の濃度が高い場合には必ず使用する必要がある。窒素の形態としては、アンモニア或はこの塩、硝酸塩等の無機性窒素或は尿素や各種アミノ酸塩等が使用される。微生物によって要求される窒素の形態が異なる場合があるので、その微生物が利用することが出来る形態の窒素を使用する必要がある。

【0020】燐としては燐酸及びその塩、肥料として使用されている過燐酸石灰、溶性燐肥、鶏糞、米ぬか等も利用することが出来る。各種ビタミン類としては、微生物によっては、未知の微量ビタミン成分を必要とするものがある。通常、微生物培養では酵母エキス、植物エキス、果汁、活性汚泥エキス等を培地に添加することがある。土壌浄化の現場において、このようなものを大量に用意することは経済的に困難である為、堆肥、乾燥鶏糞、\*

\* 油粕等の有機性肥料或は脱水した活性汚泥等を土壌に混合することで良好な結果を得ることが出来る。

【0021】栄養分としての有機物質としては、微生物によっては、還元雰囲気において、ニトロ基やハロゲン基等の電子吸引性の置換基の持つ難分解性物質の脱ニトロ反応や脱ハロゲン反応を行うものがある。この様な微生物を利用する場合には、水素供与体となる有機物を添加すると有効な場合がある。一般に好気性微生物によって分解され易い有機物、即ちBOD基質となり得る有機物は水素供与体となり得る。この様に水素供与体となり得る有機物質を栄養分として利用することも出来る。以上の如き微生物の栄養分の注入は必須ではなく、土壌の性質を調査の上適宜土壌中の注入すればよい。

【0022】

【実施例】次に実施例及びを挙げて本発明を更に具体的に説明する。

比較例1～8及び実施例1～8

直径550mm、深さ2mの円筒形容器に、人為的に汚染された土壌を1.7mの高さに充填し、下記表1及び表2に示す条件で実験を行った。鉄触媒は硫酸第2鉄と鉄粉とを共に粉体の状態で利用し、予め汚染土壌に所定量混合しておいた。過酸化水素は200mg/リットル水溶液とし、これをを充填した土壌の上部から散布し、30日後に汚染物質の濃度を測定した。この結果、本発明によって難分解性有機物が有効に除去されていることがわかる。

【0023】

【表1】 濃度単位：対乾燥土壌 (W/W%)

|     |   | 汚染物質              |       |         | 鉄触媒 |             | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 注入量 |
|-----|---|-------------------|-------|---------|-----|-------------|-----------------------------------|
|     |   | 物質名               | 初期濃度  | 30日後濃度  | 物質名 | 注入量 (W/W %) | (W/W % as O)                      |
| 比較例 | 1 | トリクロロエチレン         | 0.01  | 0.0085  | —   | 0           | 0                                 |
|     | 2 | テトラクロロエチレン        | 0.01  | 0.0052  | —   | 0           | 0                                 |
|     | 3 | 1,2-ジクロロエタン       | 0.01  | 0.0038  | —   | 0           | 0                                 |
|     | 4 | 1,1,1-トリクロロエタン    | 0.01  | 0.0055  | —   | 0           | 0                                 |
|     | 5 | チウラム              | 0.001 | 0.00022 | —   | 0           | 0                                 |
|     | 6 | シマジン              | 0.001 | 0.00087 | —   | 0           | 0                                 |
|     | 7 | ポリクロロビフェニール (PCB) | 0.001 | 0.00088 | —   | 0           | 0                                 |
|     | 8 | A重油               | 0.1   | 0.076   | —   | 0           | 0                                 |

【0024】

【表2】 濃度単位：対乾燥土壌 (W/W%)

|     |   | 汚染物質              |          |            | 鉄触媒                                   |                 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 注<br>入量 |
|-----|---|-------------------|----------|------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|
|     |   | 物質名               | 初期濃<br>度 | 30日後<br>濃度 | 物質名                                   | 注入量 (W<br>/W %) | (W/W<br>% as O)                       |
| 実施例 | 1 | トリクロロエチレン         | 0.01     | 0.00003    | FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O | 0.001           | 0.005                                 |
|     | 2 | テトラクロロエチレン        | 0.01     | 0.00001    | FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O | 0.001           | 0.005                                 |
|     | 3 | 1,2-ジクロロエタン       | 0.01     | 0.00001    | FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O | 0.001           | 0.005                                 |
|     | 4 | 1,1,1-トリクロロエタン    | 0.01     | 0.00002    | FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O | 0.001           | 0.005                                 |
|     | 5 | チウラム              | 0.001    | 0.000001   | 鉄粉<br>0.3mm 下                         | 0.0005          | 0.001                                 |
|     | 6 | シマジン              | 0.001    | 0.000012   | 鉄粉<br>0.3mm 下                         | 0.0005          | 0.001                                 |
|     | 7 | ポリクロロビフェニール (PCB) | 0.001    | 0.000001   | 鉄粉<br>0.3mm 下                         | 0.0005          | 0.001                                 |
|     | 8 | A 重油              | 0.1      | 0.0021     | 鉄粉<br>0.3mm 下                         | 0.0005          | 0.05                                  |

## 【0025】比較例9～13及び実施例9～18

実施例1と同様の装置を用い、鉄触媒としては硫酸第2鉄の0.1重量%水溶液を乾燥土壌当たり鉄原子換算で2mg/リットルを用い、過酸化水素としては、200mg/リットル水溶液を有効酸素換算で200mg/kg用い、充填した土壌中に多孔質のプラスチックを1mの深さに差し込み、これを通じて鉄触媒及び過酸化水素とも注入した。実施例の中で乾燥鶏糞を栄養分として使用したものは、鉄触媒及び過酸化水素を添加した後、実験槽上面の土壌上に乾燥鶏糞を200g散布した。以上

の処置後、毎日1回1リットルの水を土壌表面に散布し、土壌を充填した円筒容器下部から浸透水が流出する構造とし、流出した浸透水は上面から散布する水の一部に加えて1リットルとし、土壌表面に散布した。比較例は実施例と同様の装置に汚染土壌を同様に充填し、鉄触媒並びに過酸化水素の注入をせず、栄養分と水の散布は同様に行った。以上の結果を下記表3及び表4に示す。

30 【0026】

【表3】 濃度単位：対乾燥土壌 (mg/kg)

|         |    | 汚染物質及び濃度変化     |          |     |      | フェノール濃度の変化 |     |      | 栄養分<br>注入の<br>有無 |
|---------|----|----------------|----------|-----|------|------------|-----|------|------------------|
|         |    | 物質名            | 初期<br>濃度 | 1日後 | 30日後 | 初期<br>濃度   | 1日後 | 30日後 |                  |
| 比較<br>例 | 9  | 2-クロロフェノール     | 200      | 193 | 132  | nd         | nd  | 4.8  | 使用               |
|         | 10 | 3-クロロフェノール     | 200      | 189 | 144  | nd         | nd  | 12   | 使用               |
|         | 11 | 4-クロロフェノール     | 200      | 195 | 126  | nd         | nd  | 14   | 使用               |
|         | 12 | 2,3-クロロフェノール   | 200      | 188 | 155  | nd         | nd  | 1.1  | 使用               |
|         | 13 | 2,3,4-クロロフェノール | 200      | 198 | 187  | nd         | nd  | nd   | 使用               |

【0027】

【表4】 濃度単位：対乾燥土壌 (mg/kg)

|     |    | 汚染物質及び濃度変化     |          |      |      | フェノール濃度の変化 |     |      | 栄養分<br>注入の<br>有無 |
|-----|----|----------------|----------|------|------|------------|-----|------|------------------|
|     |    | 物質名            | 初期<br>濃度 | 1日後  | 30日後 | 初期<br>濃度   | 1日後 | 30日後 |                  |
| 実施例 | 9  | 2-クロロフェノール     | 200      | 2.3  | nd   | nd         | 33  | 2.5  | 無                |
|     | 10 | 3-クロロフェノール     | 200      | 2.6  | nd   | nd         | 28  | 1.1  | 無                |
|     | 11 | 4-クロロフェノール     | 200      | 1.1  | nd   | nd         | 35  | 5.2  | 無                |
|     | 12 | 2,3-クロロフェノール   | 200      | 8.7  | 1.2  | nd         | 89  | 13.1 | 無                |
|     | 13 | 2,3,4-クロロフェノール | 200      | 12.9 | 4.3  | nd         | 132 | 25.3 | 無                |
|     | 14 | 2-クロロフェノール     | 200      | 2.8  | nd   | nd         | 42  | nd   | 使用               |
|     | 15 | 3-クロロフェノール     | 200      | 2.1  | nd   | nd         | 31  | nd   | 使用               |
|     | 16 | 4-クロロフェノール     | 200      | 2.1  | nd   | nd         | 31  | nd   | 使用               |
|     | 17 | 2,3-クロロフェノール   | 200      | 9.8  | nd   | nd         | 95  | nd   | 使用               |
|     | 18 | 2,3,4-クロロフェノール | 200      | 15.4 | 1.3  | nd         | 121 | 3.2  | 使用               |

【0028】

【効果】以上の如き本発明によれば、広範囲に及ぶ難分

解性有機物で汚染された土壌を低コストで、且つ確実に  
浄化修復することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 古庄 健太

東京都千代田区鍛冶町1-5-7 環境エ  
ンジニアリング株式会社内

(72)発明者 横幕 豊一

東京都千代田区鍛冶町1-5-7 環境エ  
ンジニアリング株式会社内